

Г. В. ДОВНАР, А. Г. СЛУЦКИЙ,  
Б. А. КАЛЕДИН, БГПА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО И МЕДНОГО СЫРЬЯ

УДК 669.18.046.5

В процессе различных видов обработки отливок из цветных металлов и сплавов на машиностроительных и металлургических заводах образуется значительное количество отходов, рациональное использование которых в качестве шихтовых материалов является весьма важной научной и технической проблемой. Правильное решение последней уменьшает потребности предприятий в импортных первичных цветных металлах и сплавах. Кроме того, использование вторичных материалов позволяет существенно повысить экономичность и экологичность литейного производства.

Применение образующихся отходов для получения различных марок алюминия, сплавов на его основе, меди, бронзы и латуней затрудняется наличием в них различного рода примесей, что приводит к снижению физико-химических, механических и эксплуатационных свойств литых заготовок и изделий из них.

В данной работе на первом этапе исследовался процесс рафинирования алюминиевых сплавов методом флюсования, которое позволяет удалить нежелательные примеси путем образования летучих или шлакующихся соединений, не растворяющихся в основном металле. Для этого исследовали важнейшие характеристики флюсов для алюминиевых сплавов — продолжительность растекания солевых расплавов на частицах оксида алюминия и межфазное натяжение на границе металл — соль, с уменьшением которых рафинирующая способность флюсов увеличивается.

В качестве флюса применяли смеси хлористых и фтористых солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также криолит. Например, состав одного из флюсов был таким: KCl — 41%; NaCl — 41, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (криолит) — 18%. Флюсы готовили путем смешивания предварительно просушенных солей в бегунах в течение 8—10 мин. Было исследовано влияние содержания добавок (X<sub>1</sub>) и состава солевых расплавов (X<sub>2</sub>) на продолжительность растекания их на оксиде алюминия при 800 °С в NaCl — KCl (1:1) и с добавками MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaF и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

Для проведения эксперимента был выбран двухфакторный план второго порядка 3×4, где 3 — три уровня содержания добавок (0; 8 и 16 мас. %); 4 — четыре уровня состава добавок (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaF и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). В качестве параметра оптимизации (функции отклика) Y<sub>1</sub> была взята продолжительность растекания в секундах, а в качестве факторов — содержание добавки (X<sub>1</sub>) и состав до-

*The article gives the results of study of processes of aluminum alloys refining by fluxes added with MgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NaF and molten copper refining through the melt hydrogen pressure and temperature control.*

бавки (X<sub>2</sub>). Матрица плана 3×4 и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Ошибка воспроизводимости опытов составляла 1,21 с (5% от среднего значения). После обработки результатов по методике [1] получена адекватная модель

$$Y_1 = 21,7 + 5,4X_1 - 3,6X_2 - 4,86X_1X_2 + 3,35X_1^2, \quad (1)$$

где X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> — кодированные уровни факторов (X<sub>1</sub> = ±1 и 0, а X<sub>2</sub> = -1; -1/3, +1/3 и +1).

В последнем столбце табл. 1 даны расчетные значения  $\hat{Y}_1$  продолжительности растекания, полученные по уравнению (1).

Таблица 1. Матрица плана 3×4

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Y <sub>1</sub>	$\hat{Y}_1$
1	-	-	+	+	+	20,0	18,4
2	-	-1/3	+1/3	+	1/9	20,0	19,2
3	-	+1/3	+	1/9	20	20,0	20,1
4	-	+	-	+	+	20,0	20,9
5	0	-	0	0	+	23,3	25,3
6	0	-1/3	0	0	1/9	22,2	22,9
7	0	+1/3	0	0	1/9	21,7	20,5
8	0	+	0	0	+	21,0	18,1
9	+	-	-	+	+	41,1	39,0
10	+	-1/3	-1/3	+	1/9	33,9	33,3
11	+	+1/3	+1/3	+	1/9	26,1	27,6
12	+	+	+	+	+	22,1	22,0

Из уравнения (1) видно, что наибольшее влияние на продолжительность растекания (Y<sub>1</sub>) оказывает содержание добавки (X<sub>1</sub>), затем состав добавки (X<sub>2</sub>). Для уменьшения Y<sub>1</sub> следует ввести 8% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (X<sub>1</sub> = 0 и X<sub>2</sub> = +1). Для получения максимальной продолжительности растекания Y<sub>max</sub> = 39 с необходимо ввести добавку MgCl<sub>2</sub> (X<sub>2</sub> = -1), а ее содержание должно составить 16% (X<sub>1</sub> = +1). Таким образом, введение 8 мас. % криолита позволяет существенно снизить продолжительность растекания капли жидкого алюминия.

Изучение влияния добавки (0; 8 и 16%) и состава добавки (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и NaF) по плану эксперимента 2×3 (2 — два уровня состава добавки, 3 — три уровня содержания добавки) на межфазное натяжение на границе металл — соль при температуре 825 °С позволило получить адекватное уравнение регрессии (при ошибке воспроизводимости 10 эрг/см<sup>2</sup>)

$$Y_2 = 350 - 15,8X_1 - 80X_2 - 18,8X_1X_2 + 60,3X_2^2. \quad (2)$$

Здесь наибольшее влияние на межфазное натяжение ( $Y_2$ ) оказывает содержание добавки ( $X_2$ ). Введение в смесь  $\text{NaCl}:\text{KCl} = 1:1$  факторов ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{NaF}$ ) приводит к резкому уменьшению межфазного натяжения, особенно при содержании добавки 16% ( $X_2 = +1$ ). Это способствует слиянию так называемых корольков в капли больших размеров.

В уравнениях (1) и (2) видна существенная роль взаимодействий ( $X_1X_2$ ) исследуемых факторов, что в традиционных опытах не выявляется.

На следующем этапе исследовали влияние марки меди и температуры отжига на твердость по Шору с помощью того же плана эксперимента  $2 \times 3$ , где 2 — два уровня марки меди (бескислородная и с 0,03%  $\text{O}_2$ ); 3 — три уровня отжига (150, 225 и 300 °C).

После обработки результатов эксперимента получили адекватное уравнение (при ошибке опыта  $S_3 = 0,75$ )

$$Y_3 = 15,36 - 0,89X_1 - 8,05X_2, \quad (3)$$

из которого видно, что наибольшее влияние на твердость меди оказывает температура отжига ( $X_2$ ). Влияние содержания кислорода ( $X_1$ ) намного слабее. Для получения максимальной твердости  $Y = 24,3$  по Шору следует оба фактора установить на нижних уровнях ( $X_1 = X_2 = -1$ ), т. е. взять бескислородную медь и отжечь ее при температуре 150 °C.

При выплавке металлов повышенного качества выяснилось, что на свойства металлов, кроме обычно контролируемых вредных примесей, большое влияние оказывает наличие в них некоторых газов (например,  $\text{H}_2$ ).

Вначале исследовали растворимость водорода в чистой расплавленной меди в зависимости от его давления и температуры расплава. В качестве параметра оптимизации  $Y_4$  было взято содержание водорода ( $\text{H}_2 \cdot 10^{-5}$  мас. %), а в качестве факторов — давление водорода (0, 300 и 600 мм рт. ст.) и температура расплава (1100, 1250 и 1400 °C).

Для проведения эксперимента выбран план  $3 \times 3$ . Матрица плана и результаты опытов приведены в табл. 2. Ошибка опыта составляла  $1,4 \cdot 10^{-5}\%$  (2,5% от среднего значения).

Таблица 2. Матрица плана  $3 \times 3$

Номер опыта	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$	$X_1^2$	$X_2^2$	$Y_4$	$\hat{Y}_4$	$Y_5$	$\hat{Y}_5$
1	-	-	+	+	+	6,0	3,3	75,0	80,1
2	-	0	0	+	0	8,0	8,1	93,8	102,5
3	-	+	-	+	+	14,0	12,97	118,7	124,9
4	0	-	0	0	+	32,0	3,2	112,5	111,9
5	0	0	0	0	0	45,0	44,8	150,0	148,3
6	0	+	0	0	+	57,6	58,6	187,5	189,7
7	+	-	-	+	+	44,0	41,3	143,8	143,7
8	+	0	0	+	0	62,0	62,1	187,5	194,1
9	+	+	+	+	+	84,0	82,9	243,4	244,5

После обработки результатов и проверки значимости коэффициентов получили адекватное уравнение

$$Y_4 = 44,8 + 27X_1 + 12,8X_2 + 8X_1X_2 - 9,7X_1^2, \quad (4)$$

из которого видно, что наибольшее влияние на растворимость водорода ( $Y_4$ ) в меди оказывает давление  $\text{H}_2$  ( $X_1$ ). Влияние температуры ( $X_2$ ) несколько меньше.

Так как даже небольшое количество растворенного в жидкой меди водорода может привести к большим неприя-

тностям при разливке меди в слитки, то следует стремиться к минимальному содержанию водорода в меди. Для этого нужно оба фактора установить на нижних уровнях ( $X_1 = -1$  и  $X_2 = -1$ ), т. е. давление водорода должно быть 0 мм рт. ст., а температура — 1100 °C. В этом случае содержание водорода будет равно  $3,3 \cdot 10^{-5}\%$ .

Известно [2], что для процессов рафинирования меди и получения медных слитков особое значение имеет изучение растворимости сернистого ангидрида в меди. В связи с этим был спланирован и осуществлен эксперимент по тому же плану  $3 \times 3$ , где в качестве параметра оптимизации было выбрано содержание сернистого ангидрида ( $\text{см}^3$ ) на 100 г меди, а в качестве факторов — давление  $\text{SO}_2$  (100, 400 и 700 мм рт. ст.) и температура жидкой меди (1100, 1200 и 1300 °C). Результаты опытов приведены в табл. 2 ( $Y_5$  и  $\hat{Y}_5$ ). Ошибка воспроизводимости в данном эксперименте составляла  $S_5 = 7$  (< 5% от среднего значения). После обработки получили уравнение

$$Y_5 = 148,3 + 45,8X_1 + 36,4X_2 + 14X_1X_2 - 8,3X_1^2. \quad (5)$$

Здесь также наибольшее влияние на растворимость  $\text{SO}_2$  оказывает его давление ( $X_1$ ). Влияние температуры меди ( $X_2$ ) существенно меньше. Для минимизации ( $Y_5 \approx 80 \text{ см}^3/100\text{г}$ ) содержания  $\text{SO}_2$  следует оба фактора установить на нижнем уровне, т. е. давление  $\text{SO}_2$  принять равным 100 мм рт. ст. ( $X_1 = -1$ ), а температуру расплава — 1100 °C ( $X_2 = -1$ ).

При расширении интервалов варьирования давления  $\text{SO}_2$  ( $X_1$ ) от 0 до 700 мм рт. ст. получили адекватное уравнение

$$Y_6 = 141,1 + 79,1X_1 + 32,7X_2 + 17X_1X_2 - 30,3X_1^2, \quad (6)$$

из которого видно, что характер влияния обоих факторов не меняется, но роль первого фактора резко возрастает. При установлении обоих факторов на нижних уровнях  $Y_6 \approx 16,6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , т. е. почти в 5 раз меньше, чем в предыдущем случае.

## Выводы

1. В алюминиевых сплавах для минимизации продолжительности растекания капли флюсового расплава на включениях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  следует в качестве компонента флюса использовать криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), доведя его содержание до 8%. Для уменьшения межфазного натяжения необходимо содержание добавки криолита во флюсе  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  довести до 16%.

2. Для резкого повышения твердости меди следует использовать бескислородную медь, отожженную при температуре 150 °C.

3. Для минимизации содержания в жидкой меди водорода и сернистого ангидрида нужно снизить давление этих газов до нуля, а температуру жидкой меди до 1100 °C.

4. Математическое планирование экспериментов при изучении процессов рафинирования алюминиевых и медных сплавов позволяет не только существенно уменьшить количество опытов и повысить точность эксперимента, но и получить адекватные уравнения, позволяющие оптимизировать указанные процессы.

## Литература

1. Вознесенский В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. М.: Финансы и статистика, 1981.

2. А г л и ц к и й В. А. Пирометаллургическое рафинирование меди. М.: Металлургия, 1971.